

PAT-NO: JP02001302776A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001302776 A
TITLE: METHOD FOR MANUFACTURING POLYESTER
PUBN-DATE: October 31, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UEDA, MITSURU	N/A
TAKAHASHI, HIROYUKI	N/A
HAYAKAWA, TERUAKI	N/A
TERANISHI, TADASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAICEL CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2000124409
APPL-DATE: April 25, 2000

INT-CL (IPC): C08G063/85

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polyester, particularly aliphatic polyesters which can easily obtain polymers having a high degree of polymerization with good industrial efficiency.

SOLUTION: This method for manufacturing a polyester is a method of manufacturing a polyester from a dicarboxylic acid and a diol and comprises subjecting the dicarboxylic acid and the diol to solution polycondensation under normal pressures in the presence of a distannoxane catalyst by allowing a solvent which does not dissolve any of the dicarboxylic acid, the diol, and a polyester to be formed from the dicarboxylic acid and the diol to be present

together to form a state such that mainly two phases exist.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-302776
(P2001-302776A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 63/85

識別記号

F I
C 0 8 G 63/85

テーマコード (参考)
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-124409 (P2000-124409)

(22) 出願日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(71) 出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地
(72) 発明者 上田 充
東京都目黒区大岡山2-12-1
(72) 発明者 高橋 裕之
東京都世田谷区中町3-23-13
(72) 発明者 早川 晃鏡
茨城県つくば市竹園3-301-413
(74) 代理人 100091683
弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリエステル製造法、特に脂肪族ポリエステルの製造法に関し、さらに詳しくは高重合度のポリマーが容易に得られる、工業的に効率のよいポリエステルの製造法を提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸とジオールとからポリエステルを製造するポリエステルの製造法であって、ジスタノキサン触媒の存在下、さらに前記ジカルボン酸、前記ジオール、および前記ジカルボン酸と前記ジオールから生成するポリエステルのいずれをも溶解させない有機溶媒を共存させ、主として2相が存在する状態とし、常圧下で、前記ジカルボン酸と前記ジオールとを熔融重縮合させることを特徴とするポリエステルの製造法。

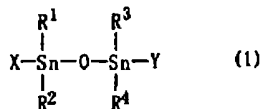
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸とジオールとからポリエステルを製造するポリエステルの製造法であって、ジスタノキサン触媒の存在下、さらに前記ジカルボン酸、前記ジオール、および前記ジカルボン酸と前記ジオールから生成するポリエステルのいずれをも溶解させない有機溶媒を共存させ、主として2相が存在する状態とし、常圧下で、前記ジカルボン酸と前記ジオールとを溶融重縮合させることを特徴とするポリエステルの製造法。

【請求項2】 前記ジカルボン酸が主に非芳香族ジカルボン酸であり、前記ジオールが主に非芳香族ジオールであることを特徴とする請求項1記載のポリエステルの製造法。

【請求項3】 前記ジスタノキサン触媒が、下記式(1)

【化1】



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一または異なって、アルキル基を示し、XおよびYは、同一または異なって、イソチオシアネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基またはアシルオキシ基を示す)で表されるジスタノキサン触媒であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステルの製造法、特に脂肪族ポリエステルの製造法に関し、さらに詳しくは高重合度のポリマーが容易に得られる、工業的に効率のよいポリエステルの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは、繊維材料、フィルム、容器、エンジニアリングプラスチックなどに幅広く用いられている。一方、脂肪族ポリエステルについても、縫合糸として利用されているほか、近年のプラスチック廃棄物の問題に対して生分解性を有しリサイクルおよび分解が容易であることから、その用途は年々拡大する傾向にある。

【0003】ポリエステルの製造法としては、硫酸などのプロトン酸やチタンアルコキシドなどの金属化合物を触媒として、ジカルボン酸成分とジオール成分とを重縮合させる方法が一般に行われている。しかし、ポリエステル化反応の平衡定数は1～10程度であるため、高重合度のポリマーを得るには生成する水をできるだけ除去、平衡を生成物側にシフトさせる必要がある。この脱水操作の必要性が高重合度ポリエステルの合成を困難にしている要因となっている。

【0004】このような問題を改善し、工業的に応用されているポリエステルの合成法として、微生物による合成法や高沸点溶媒中での重合法などがある。しかし、微生物による合成では、大量合成が困難であるのに加え、微生物を除去して純粋なポリマーを得ることが難しい。また、高沸点溶媒を用いる重合法では、ポリエステル製品中への溶媒の残留が問題となる。そして、特に脂肪族ポリエステルにおいては、芳香族ポリエステルに比べ加水分解が起こりやすいことから、重合系の水の除去が大きな問題となり、そのための設備投資の増大、重合プロセスの煩雑化等、工業化を進める上での問題点が多く存在する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高沸点溶媒の使用や減圧の脱水操作を行わなくても、高重合度のポリマーが容易に得られるポリエステルの製造法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ジスタノキサン触媒の存在下、さらに有機溶媒を共存させることにより、高沸点溶媒の使用や減圧の脱水操作をせずに高重合度のポリエステルが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、ジカルボン酸とジオールとからポリエステルの製造するポリエステルの製造法であって、ジスタノキサン触媒の存在下、さらに前記ジカルボン酸、前記ジオール、および前記ジカルボン酸と前記ジオールから生成するポリエステルのいずれをも溶解させない有機溶媒を共存させ、主として2相が存在する状態とし、常圧下で、前記ジカルボン酸と前記ジオールとを溶融重縮合させることを特徴とするポリエステルの製造法である。なお、本発明において「常圧」とは、通常の大気圧の状態で減圧及び加圧を行わないことを指す。

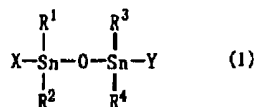
【0008】本発明の製造法においては、有機溶媒はジカルボン酸、ジオール、および重縮合によって生成するポリエステルのいずれをも溶解させないため、反応系においてジカルボン酸、ジオール、および生成するポリエステルから主としてなる相と、有機溶媒から主としてなる相との2相が存在する状態となる。ジスタノキサン触媒の存在下で、ジカルボン酸とジオールとを溶融重縮合させてポリエステルの生成が開始すると、重縮合により生成する水が、有機溶媒中へ移動する。一方、ジカルボン酸、ジオール、および生成するポリエステルから主としてなる相中に存在する水はジスタノキサン触媒の活性中心において反応生成しているポリエステルには再接近しないので、生成するポリエステルの加水分解反応を生じさせない。後述のように加熱還流などにより有機溶媒中の水は容易に系外に除去されるため、減圧の脱水操作

を行わずに、常圧下であってもさらに重縮合が進行する。また、反応物であるジカルボン酸およびジオールは有機溶媒に難溶であるため、反応物は希釈されず、濃度が高く、重縮合反応に有利である。従って、高重合度のポリマーが容易に得られ、また、生成するポリエステルも上記の有機溶媒に難溶であるため、重合終了後に有機溶媒が残留しにくい。

【0009】

【発明の実施の形態】本願発明において、使用するジスタノキサン触媒としては、下記式(1)

【化2】



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一または異なって、アルキル基を示し、XおよびYは、同一または異なって、イソチオシアネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基またはアシルオキシ基を示す)で表されるジスタノキサン触媒が挙げられる。

【0010】上記式(1)中、R¹、R²、R³及びR⁴におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも、炭素数1~6程度のアルキル基が好ましく、特にn-ブチル基などのC₄アルキル基が好ましい。

【0011】X及びYにおけるハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素原子などが含まれる。中でも、好ましいハロゲン原子は塩素及び臭素原子、特に塩素原子である。

【0012】X及びYにおけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ、s-ブチルオキシ、t-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ基などの炭素数1~10程度(好ましくは、炭素数1~6程度)のアルコキシ基などが挙げられる。これらのアルコキシ基はヒドロキシル基を有していてもよい。このようなヒドロキシル基を有するアルコキシ基には、例えば、2-ヒドロキシエトキシ基、2-ヒドロキシアプロポキシ基、3-ヒドロキシアプロポキシ基、4-ヒドロキシブトキシ基などが含まれる。

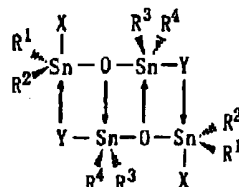
【0013】X及びYにおけるアシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、バレリルオキシ、ヘキサノイルオキシ基などの炭素数2~10程度(好ましくは、炭素数2~5程度)の脂肪族アシルオキシ基などが挙げられる。これらのアシルオキシ基はカルボキシル基を有していてもよい。

【0014】このようなカルボキシル基を有するアシルオキシ基には、例えば、カルボキシアセチルオキシ、2-カルボキシアプロピオニルオキシ、3-カルボキシアプロピオニルオキシ、4-カルボキシアブチリルオキシ基などが含まれる。

【0015】式(1)で表されるジスタノキサンのなかでも、R¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれn-ブチル基であり、XおよびYがイソチオシアネート基、ハロゲン原子(例えば、塩素など)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1~6のアルコキシ基など)およびアシルオキシ基(例えば、カルボキシル基を有していてもよい炭素数2~5程度のアシルオキシ基など)から選択される基である化合物が好ましく、さらに好ましくは、R¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれn-ブチル基であり、Xがハロゲン原子、Yがヒドロキシ基である化合物が好ましい。このような化合物の代表的な例として、1-クロロ-3-ヒドロキシ-1, 1, 3, 3-テトラn-ブチルジスタノキサン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラn-ブチルジスタノキサン、1, 3-ジイソチオシアネート-1, 1, 3, 3-テトラn-ブチルジスタノキサン、1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1, 1, 3, 3-テトラn-ブチルジスタノキサンなどが挙げられる。

【0016】上記ジスタノキサンは、安価で合成が容易であり、無機系骨格を有するにも拘わらず、ほとんどの有機溶媒に対して可溶性を示すなどの利点を有する。さらに、他の金属触媒では、ジオールとジカルボン酸との重縮合によるポリエステルの合成反応において、一般に、正反応と逆反応の活性化エネルギーを低下させるのみで、平衡定数には影響を及ぼさないのに対し、ジスタノキサン触媒では反応系の水の存在により逆反応、つまり加水分解を生じさせない。これはジスタノキサンの二層構造に起因するものと推測される。すなわち、ジスタノキサンは、例えば、下記式

【化3】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、X及びYは前記に同じ)で示されるように、酸素原子などの電子過剰な官能基(X、Y)と電子不足のスズ原子との間のイオン結合に似た相互作用により、はしご状二量体構造をとることが明らかになっている。この二量体構造は溶液中でも形成され、このジスタノキサン骨格の周囲を囲むアルキル基(R¹~R⁴)の疎水性作用により、生成した水の反応点への再接近が妨げられるものと考えられる。そのため、

ジスタノキサンをジオールとジカルボン酸の重縮合によるポリエステル合成の触媒として用いると、熔融状態で、常圧という穏和な条件で簡便に高重合度のポリエステルを得ることができる。従って、ジスタノキサンは、特に加水分解の起こりやすい脂肪族ポリエステル合成に有用である。本発明の製造方法において、上記ジスタノキサンを触媒として使用することにより、さらにポリエステル生成時に副成する水による重縮合の阻害が低減される。また、ジスタノキサン触媒を共存させることにより、生成するポリマーの色相が向上する。

【0017】ジスタノキサン触媒の添加量は、経済性や副反応等を考慮して適宜選択でき、例えば、ジカルボン酸に対して、好ましくは0.0001～5モル%、さらに好ましくは0.0005～5モル%、特に好ましくは0.001～1モル%添加するのがよい。ジスタノキサン触媒の添加量が多すぎると、ジオールの脱水閉環反応などの副反応が起こりやすく、経済的にも不利である。

【0018】本発明に使用する有機溶媒は、ジカルボン酸、ジオール、および重縮合によって生成するポリエステルのいずれをも溶解させないもので、重縮合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。好ましくは、沸点が水の沸点より高いか、または水と共沸するものが好ましく、さらに沸点が生成するポリエステルの融点以上であるものが好ましい。また、所望の反応温度に近い沸点を有するものが好ましい。具体的には、例えば、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、デカリン、ベンゼン、トリメチルベンゼン、キシレン、これらの異性体、およびこれらの2種以上の混合溶媒などから適宜選択できる。

【0019】本発明において、ポリエステルを形成するためのジカルボン酸およびジオールは、特に限定されず、通常のポリエステルを製造する場合にモノマー成分として使用されるジカルボン酸およびジオールを使用できるが、本発明の製造方法は特に生成するポリエステルが脂肪族ポリエステルである場合に好適である。なお、本発明において脂肪族ポリエステルとは、非芳香族ジカルボン酸と、非芳香族ジオールとの重縮合により得られるポリエステルを意味する。

【0020】上記ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、2,6-ノルボルナンジカルボン酸、パーヒドロ-1,4:5,8ジメタノナフタレン-2,3-ジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3-ジメチル-5,7

-アダマンタンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-4',4''-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらジカルボン酸は、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。好ましくは、非芳香族ジカルボン酸、即ち脂肪族ジカルボン酸および/または脂環式ジカルボン酸を使用するのが良い。

【0021】上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,1-シクロヘキサジオール、2-メチル-1,1-シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジメタノール、1,3-アダマンタンジオール、2,2-ノルボルナンジメタノール、3-メチル-2,2-ノルボルナンジメタノール、2,3-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、2,6-ノルボルナンジメタノール、パーヒドロ-1,4:5,8ジメタノナフタレン-2,3-ジメタノールなどの脂環式ジオール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのエーテルグリコール；ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ナフタレンジオール、キシリレンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物などの芳香族ジオールが挙げられる。これらのジオールは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。好ましくは、非芳香族ジオール、即ち脂肪族ジオールおよび/または脂環式ジオールを使用するのが良い。

【0022】本発明の製造方法において、重縮合前のジカルボン酸とジオールの配合割合は、ジカルボン酸1.00モルに対して、ジオールを好ましくは1.00～1.20モル、さらに好ましくは1.00～1.10モル、特に好ましくは、1.00モルとなるようにするのがよい。ジカルボン酸とジオールの配合割合が上記範囲以外であると、得られるポリエステルの重合度が低下しやすい。

【0023】本発明の製造方法において、重縮合前の有機溶媒の添加量は、ジカルボン酸とジオールの総計1.

0重量部に対して、好ましくは有機溶媒を3〜20重量部、さらに好ましくは2〜15重量部とするのがよい。有機溶媒の添加量が3重量部より小さいと重縮合により生成する水の除去の効率が低下しやすく、20重量部より大きいと、有機溶媒に対するジカルボン酸とジオールの量が少なくなり、コスト等の点から実用的でない。

【0024】本発明の製造方法における重縮合反応の温度は反応速度や副反応（ジオールの閉環反応など）等を考慮して適宜選択できる。また、熔融重合を行うため、生成するポリマーの融点以上の温度で重合を行う。従って、好ましい重合温度は用いるジオール及びジカルボン酸の種類によって異なるが、一般には80〜280℃の範囲とするのが良く、例えば1,4-ブタンジオールとコハク酸の反応では、115〜230℃の範囲が好ましい。なお、重合温度が低すぎると反応速度が低下し、逆に高すぎると副反応が起きやすく、生成するポリマーの分子量が低下しやすい。

【0025】重縮合の反応時間は、原料のジカルボン酸、ジオールの種類や量、重合温度、触媒の種類や量等によっても異なるが、通常、2〜200時間程度の範囲から適宜選択できる。

【0026】本発明の製造方法において、重縮合反応の方法は、上述のように、ジスタノキサン触媒の存在下、ジカルボン酸、ジオール、および重縮合によって生成するポリエステルはいずれも溶解しない有機溶媒を共存させ、ジカルボン酸、ジオール、および重縮合によって生成するポリエステルから主としてなる相と、前記有機溶媒から主としてなる相との2相が存在する状態とするのであれば、特に限定されない。本発明の製造方法は、減圧下での脱水操作を必要としないことから、常圧においても重縮合反応を行うことができる。従って、エネルギー的に極めて有利であり、設備も大幅に簡略化できることからコスト的に有利である。

【0027】本発明の製造方法における重縮合反応の方法として、具体的には、反応器に、原料となるジカルボン酸、ジオール、ジスタノキサン触媒を仕込み、有機溶媒を添加して、有機溶媒が還流し、ジカルボン酸、ジオール、さらにジカルボン酸とジオールから生成するポリエステルが熔融する状態に加熱する方法が挙げられる。この場合、まずジカルボン酸とジオールとジスタノキサン触媒を混合して加熱溶解などにより均一化する。有機溶媒は、ジカルボン酸とジオールの均一化後に添加する。ジカルボン酸とジオールとが重縮合し、ポリエステルの生成が開始すると、重縮合により生成する水が有機溶媒と共に留出して系外に除去され、さらに重縮合が進行する。有機溶媒と共に留出する水を系外に除去する際、例えばディーンスターク装置を使用して、水を留出させてもよい。ディーンスターク装置により、水と有機溶媒から、水を選択的に除去できる。

【0028】重合により生成したポリエステルは、例え

ば、有機溶媒を留去させた後、熔融状態にある内に、反応に用いた容器よりストランド状にして取り出すことができる。さらに取り出されたポリエステルは、例えば、濾過、濃縮、沈殿、晶析、冷却固化などの慣用の方法により、単離、精製できる。

【0029】生成したポリエステルは、有機溶媒の混入は少ないが、さらに微量に混入する分を除去するために、例えば、さらに、真空吸引下の2軸押出機に供給して処理することができる。

【0030】次に、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

【実施例】実施例1

冷却器と攪拌機を取り付けた丸底フラスコにコハク酸（2.36g、20ミリモル）、1,4-ブタンジオール（1.80g、20ミリモル）、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサン（0.11g、0.2ミリモル）を投入し、常圧下、5ml/minで窒素ガスを流し、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン（4ml、3.6g）を投入して2相状態となるようにし、193℃で加熱して、デカリンの還流下、60時間攪拌して重縮合反応を行った。反応終了後、デカリンを流出させて除去し、続いてメタノールを加え12時間攪拌した。得られた白色粉末状ポリマーを濾別後、60℃にて減圧乾燥することにより、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの数平均分子量 M_n （ポリスチレン基準）をGPCで測定したところ、10000であった。また、分子量分布 M_w/M_n は1.71であった。

【0032】実施例2

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコにコハク酸（2.36g、20ミリモル）、1,4-ブタンジオール（1.80g、20ミリモル）、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサン（0.11g、0.2ミリモル）を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン（4ml、3.6g）を投入して2相状態となるようにし、193℃で加熱して、デカリンの還流下、水を留出させながら、48時間攪拌して重縮合反応を行った。反応終了後、デカリンを流出させて除去し、続いてメタノールを加え12時間攪拌した。得られた白色粉末状ポリマーを濾別後、60℃にて減圧乾燥することにより、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの数平均分子量 M_n （ポリスチレン基準）をGPCで測定したところ、45000であった。また、分子量分布 M_w/M_n は1.74であった。

【0033】実施例3

触媒として1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラ

n-ブチルジスタノキサン(0.060g、0.10ミリモル)を用いた以外は、実施例2と同様に行い、ポリエステルを得た。得られたポリマーの数平均分子量Mnは43000、分子量分布Mw/Mnは1.86であった。

【0034】実施例4

デカリンに変えて、n-オクタン(4ml、2.8g)を用いた以外は、実施例2と同様に行い、ポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃とした。得られたポリマーの数平均分子量Mnは7000、分子量分布Mw/Mnは2.10であった。

【0035】実施例5

デカリンに変えて、n-ノナン(4ml、2.9g)を用いる以外は、実施例2と同様に行い、ポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は150℃とした。得られたポリマーの数平均分子量Mnは18000、分子量分布Mw/Mnは1.80であった。

【0036】実施例6

触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラn-ブチルジスタノキサン(0.0011g、0.002ミリモル)を用いた以外は、実施例2と同様に行い、ポリエステルを得た。得られたポリマーの数平均分子量Mnは147000、分子量分布Mw/Mnは1.80であった。

【0037】実施例7

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコに1,4-シクロヘキサジカルボン酸(3.44g、20ミリモル)、1,4-シクロヘキサジメタノール(2.88g、20ミリモル)、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラn-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.2ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は150℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは15000であった。また、分子量分布Mw/Mnは2.10であった。

【0038】実施例8

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコに2,5-ノルボルナンジカルボン酸(3.68g、20ミリモル)、2,5-ノルボルナンジメタノール(3.12g、20ミリモル)、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラn-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.2ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリ

エステルの数平均分子量Mnは6000であった。また、分子量分布Mw/Mnは1.92であった。

【0039】実施例9

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコに2,5-ノルボルナンジカルボン酸(3.68g、20ミリモル)、2,5-ノルボルナンジメタノール(3.12g、20ミリモル)、触媒として1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラn-ブチルジスタノキサン(0.022g、0.04ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは4000であった。また、分子量分布Mw/Mnは1.80であった。

【0040】実施例10

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコにテレフタル酸(3.32g、20ミリモル)、2,5-ノルボルナンジメタノール(3.12g、20ミリモル)、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラn-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.2ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは10000であった。また、分子量分布Mw/Mnは1.96であった。

【0041】実施例11

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコに1,3-アダマンタンジカルボン酸(4.49g、20ミリモル)、1,3-アダマンタンジメタノール(3.36g、20ミリモル)、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラn-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.2ミリモル)を投入し、常圧下、190℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは8000であった。また、分子量分布Mw/Mnは2.12であった。

【0042】実施例12

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコにトリシクロデカンジカルボン酸(4.49g、20ミリモル)、トリシクロデカンジメタノール(3.92g、20ミリモル)、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラn-ブチル

ジスタノキサン(0.11g、0.2ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは13000であった。また、分子量分布Mw/Mnは2.30であった。

【0043】実施例13

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた丸底フラスコに5,7-ジメチルー1,3-アダマンタンジカルボン酸(5.05g、20ミリモル)、5,7-ジメチルー1,3-アダマンタンジオール(3.93g、20ミリモル)、触媒として1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラ-n-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.2ミリモル)を投入し、常圧下、190℃で1時間加熱した。さらにデカリン(4ml、3.6g)を投入して2相状態となるようにし、実施例2と同様にしてポリエステルを得た。なお、重縮合反応の温度は120℃、重縮合反応時間は72時間とした。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは9000であった。また、分子量分布Mw/Mnは2.04であった。

【0044】実施例14

ディーンシュターク装置と冷却器、攪拌機を取り付けた20Lの反応器にコハク酸(2.36kg、20モ

ル)、1,4-ブタンジオール(1.80kg、20モル)、1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラ-n-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.002ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。さらにデカリン(21.1.8kg)を投入して2相状態となるようにし、193℃で加熱してデカリンの還流下、水を留出させながら、48時間攪拌して重縮合反応を行った。反応終了後、デカリンを流出させて除去し、得られたポリマーを2軸押出機に供給して、真空吸引下、150℃で押し出し、ペレット化し、ポリエステルを得た。得られたポリマーの数平均分子量Mnは90000であった。また、分子量分布Mw/Mnは2.28であった。

【0045】比較例1

実施例1において、デカリンを使用せず、193℃で60時間攪拌した。反応終了後、メタノールを加え12時間攪拌した。得られた粉末状ポリマーを分別後、60℃にて減圧乾燥することにより、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは4000、分子量分布Mw/Mnは1.81であった。

【0046】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、高沸点溶媒の使用や減圧の脱水操作を行わなくても、高重合度の脂肪族ポリエステルが容易に得られる。さらに、脂肪族ポリエステルを工業的に効率よく製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 寺西 直史

兵庫県姫路市網干区新在家940衣掛寮1-

116

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AE01 BA02 BA03

BA05 BA08 BA10 BB13A

BD03A BD06A BD09A CA01

CA02 CA04 CA05 CA06 CB04A

CB05A CB06A CB10A CC05A

CD03 CD07 CG17X JB021

JB131 JC151 JF371 KE05